

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—171956

⑥Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 7/38  
// C 07 D 487/04  
519/00

識別記号  
105

府内整理番号  
7265—2H  
8115—4C  
8214—4C

④公開 昭和59年(1984)9月28日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 27 頁)

## ⑤カラー画像形成方法

②特 願 昭58—45512

②出 願 昭58(1983)3月18日

②發明者 佐藤忠久

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

②發明者 川岸俊雄

⑦發明者 古館信生

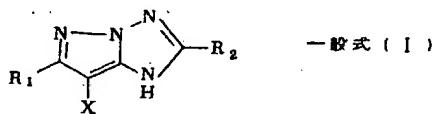
南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内⑦出願人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

## 明細書

## 1. 発明の名称 カラー画像形成方法

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるカプラーまたはノおよび一般式(II)であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法。



但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリアルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、スルフア

モイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(I)で表わされる部分がビニル単量体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれかは単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(I)で表わされる部分はビニル基に結合する。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一级アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラー

ーである / H-ピラゾロ [ 1 , 2 - b ] - 1 , 2 - ニートリアゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を感化剤として、酸化された芳香族一级アミン系カラー現像主剤とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはオーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどオーピラゾロン類であつた。オーピラゾロン系カプラーから形成される銀幕は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不透吸収が存在していて色にどりの原因となつてゐる事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成

骨核として英國特許 1047,612 号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許 3770,447 号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許 3,725,067 号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

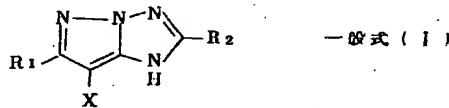
しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、オーピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である 430nm 付近の即吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを日々探索した結果、短波長側に即吸収を示めさなく、色相の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色

濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる 2 重還元でき、使用錠量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式 (I) で表わされるカプラーまたはノおよび一般式 (II) であらわされる部分を分子内に有するビニル单体より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法により達成された。



但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルフアモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、塩基原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが 2 個の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式 (I) で表わされる部分がビニル单体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれかは単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式 (I) で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々水素原子、

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、等）、アルキル基（例えば、メチル基、プロピル基、1-エーピチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、 $\alpha$ -（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）プロピル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、4-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）フェニル基等）、 $\alpha$ -ブチル基、 $\alpha$ -（2-ペニソチアゾリル基、等）、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-（2-ブチルフェノキシ基、等）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 $\alpha$ -（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）ブチルアミド基、 $\alpha$ -（3-（2-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブチルアミド基、 $\alpha$ -（4-（4-ヒドロキ

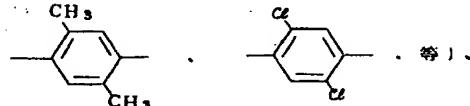
オ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ロートルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ- $\alpha$ -（2-ブチルベンゼンスルホンアミド基、等）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-（2-ドデシルオキシエチル）カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-（3-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）プロピル）カルバモイル基、等）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-（2-ドデシルオキシエチル）スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等）、スルホニル基（例えば、

メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベニゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等）を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、カルボキシ基、または酸素原子で置換する基（例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキソイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフエノキシル基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-ブエチルオキシ基、2-フエノキシエトキシ基、オーフエニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等）、留素

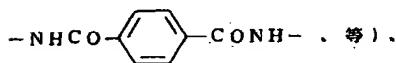
原子で連結する基（例えば、ベンゼンスルホニアミド基、N-エチルトルエンスルホニアミド基、ペタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタフルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N,N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、1-ビペリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、1-ベンジルエトキシ-3-ヒダントイニル基、2-N-1,1-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1,2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-1-ビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル、5-または6-プロモ-ベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、等）イオウ原子で連結する基（例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-3-1-オクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチ

オ基、4-オクタンスルホニアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、1-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリル基、等）を表わす。

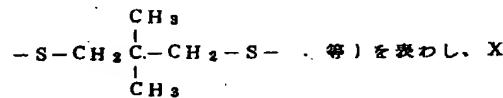
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、またはXが2価の基となつてビス体を形成する2価の基をさらに詳しく述べれば、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、等）、置換または無置換のフェニレン基（例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、



-NHCO-R<sub>3</sub>-CONH-基（R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば-NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH-、  
-NHCOCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CONH-、

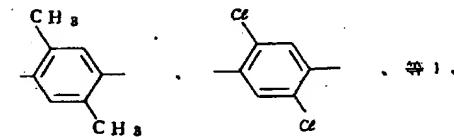


-S-R<sub>3</sub>-S-基（R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-、

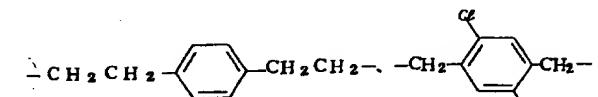
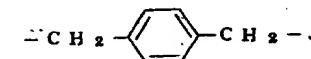


は上記1価の基を適当なところで2価の基にしたものと表わす。

一般式（I）であらわされるものがビニル單量體に含まれる場合のR<sub>1</sub>あるいはR<sub>2</sub>のいずれかがあらわす連結基は、アルキレン基（置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、等）、フェニレン基（置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、

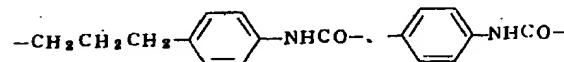


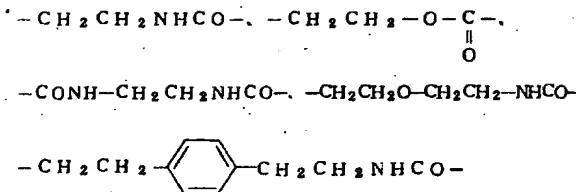
-NHCO-、-CONH-、-O-、-OCO-およびアラルキレン基（例えば、



等）から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好みしい連結基としては以下のものがある。





なおビニル基は一般式(Ⅰ)であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1～4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

一般式(Ⅰ)であらわされるものを含む单量体は芳香族一级アミン現像液の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様单量体と共にポリマーを作つてもよい。

芳香族一级アミン現像液の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様单量体としてはアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -アルアクリル酸(例えばメタアクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもし

くはアミド(例えばアクリルアミド、 $\alpha$ -ブチルアクリルアミド、 $\beta$ -ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $\alpha$ -ブロピルアクリレート、 $\alpha$ -ブチルアクリレート、 $\beta$ -エチルヘキシルアクリレート、 $\alpha$ -オクチルアクリレート、ラクリルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、 $\alpha$ -ブチルメタアクリレートおよびタヒドロキシメタアクリレート)、メレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネットおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばステレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マ

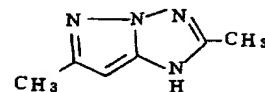
レイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-エピロリドン、N-ビニルビリジン、および $\alpha$ -および $\beta$ -ビニルビリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不饱和单量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えば $\alpha$ -ブチルアクリレートとメチルアクリレート、ステレンとメタアクリル酸、メタアクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性单量体カプラーと共に重合させるための非発色性エチレン様不饱和单量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えれば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えはゼラチンとの相溶性、その可塑性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

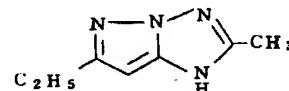
本発明に用いられるポリマー-カプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマー-カプラー-ラテックスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

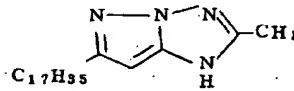
(1)



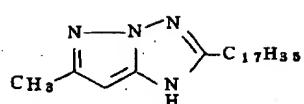
(2)



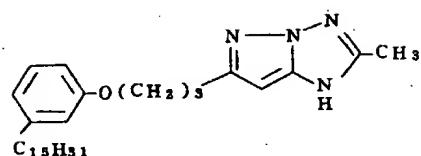
(3)



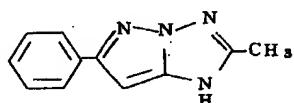
(4)



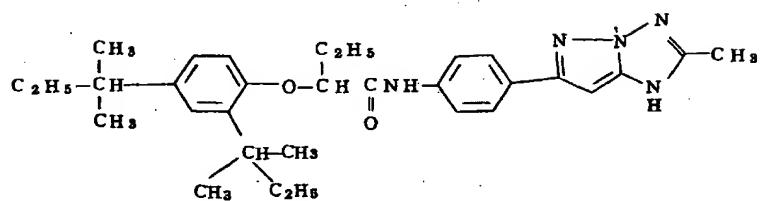
(5)



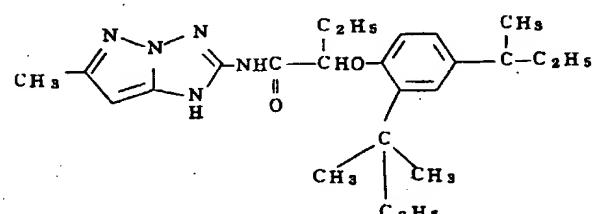
(6)



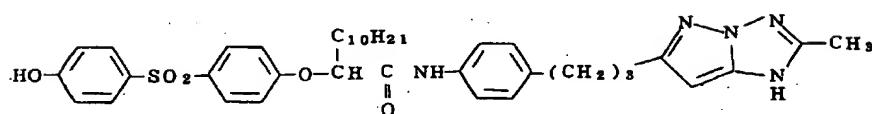
(7)



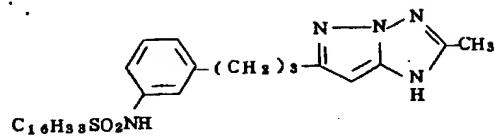
(8)



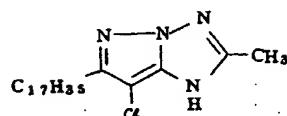
(9)



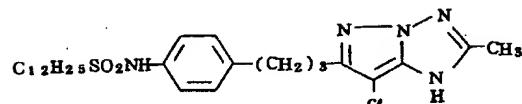
00



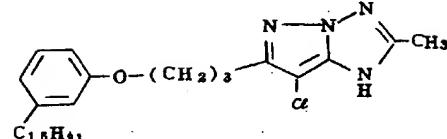
01



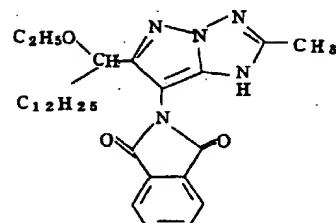
02



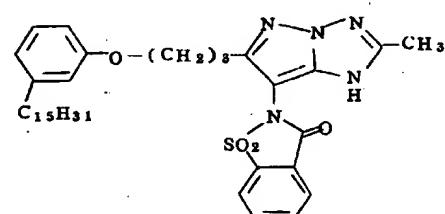
03



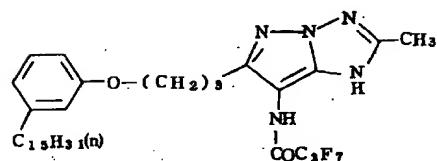
04



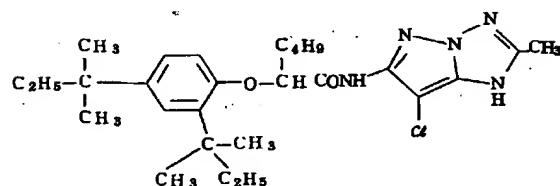
05



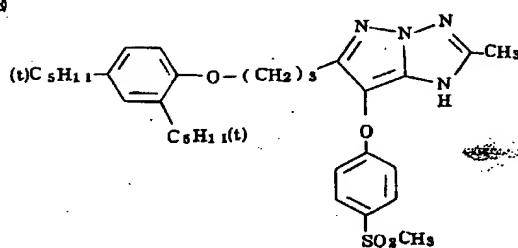
06



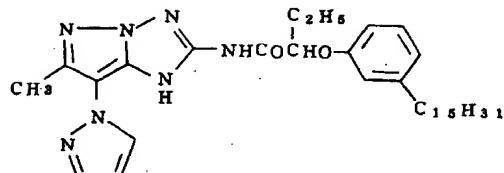
07



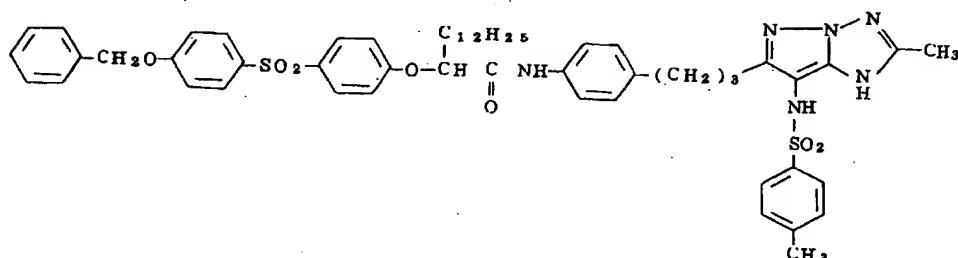
08



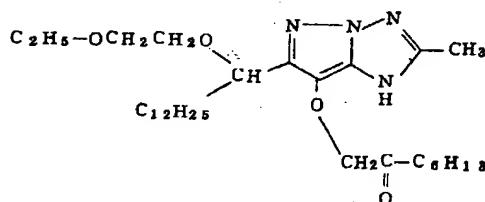
09



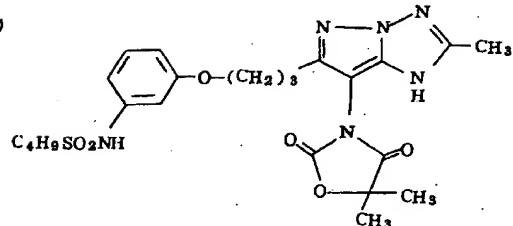
10



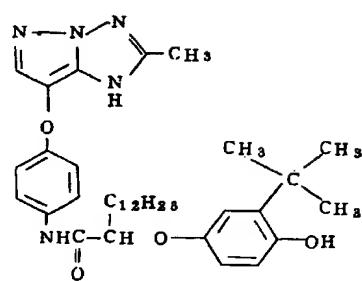
11



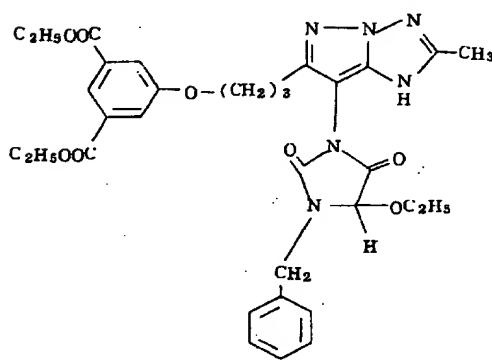
12



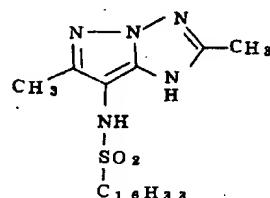
13



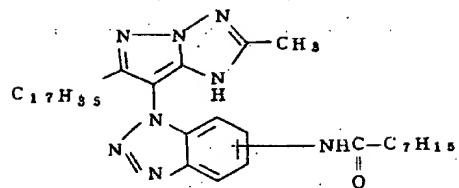
14



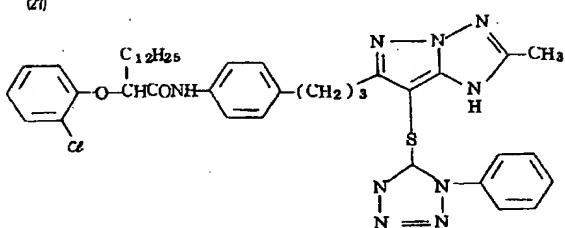
15



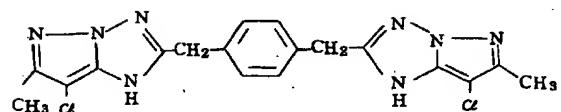
(26)



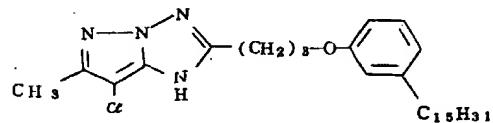
(27)



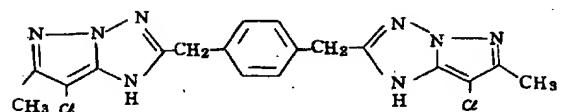
(28)



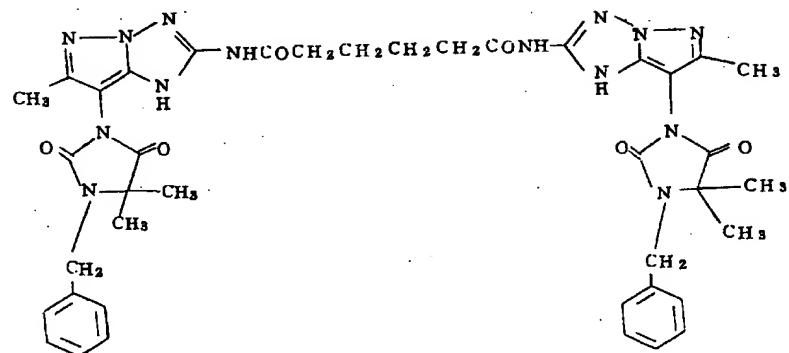
(29)



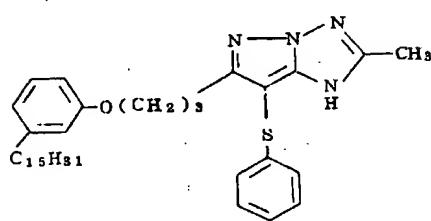
(30)

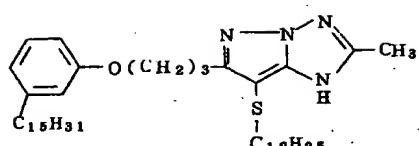


(31)

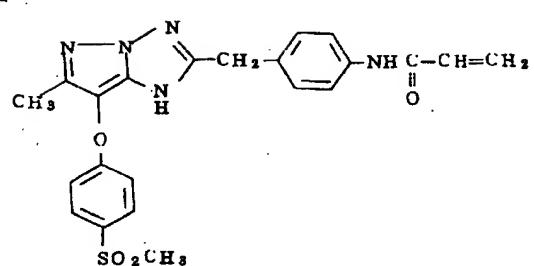


(32)

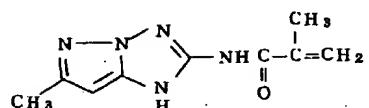




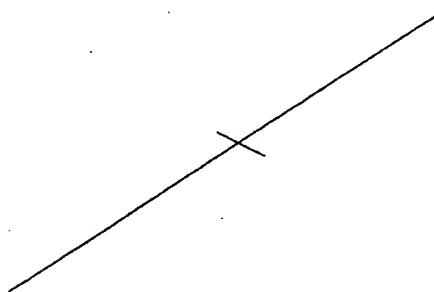
以下は单量体の好ましい例である。



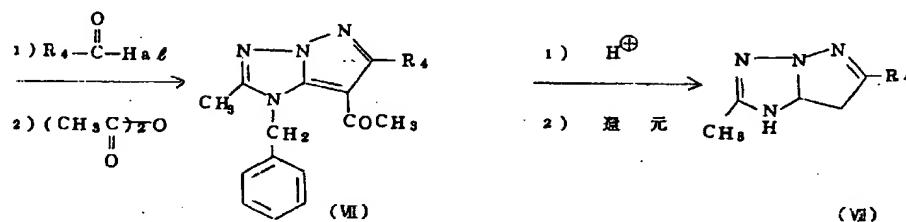
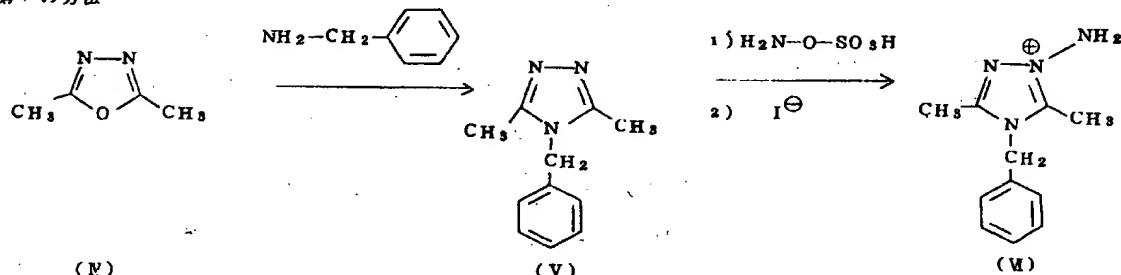
60



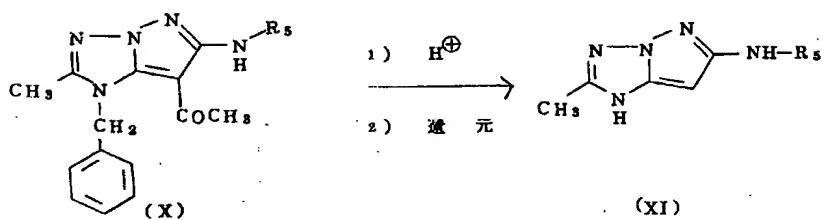
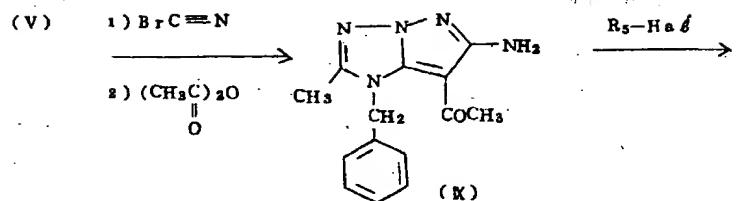
本発明のカブラーは一般的に下記に示す3つの方法で合成することができる。



第1の方法



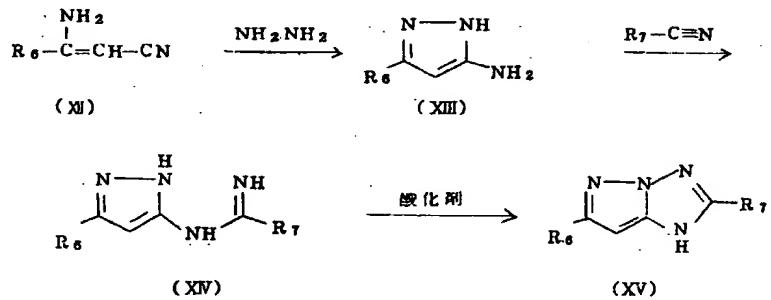
( $\text{R}_4$  はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、 $\text{HgI}$  はハロゲン原子を表わす。)



(R<sub>5</sub>はアシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、イソシアネート、スルファンモイル基、カルバモイル基を表わし、Hαβはハログン原子を表わす。)

上記出発原料(V)は、B' e. r. J. Z卷、7タ  
7頁(1894年)に記載の方向で合成すること  
ができる。

#### 第2の方法

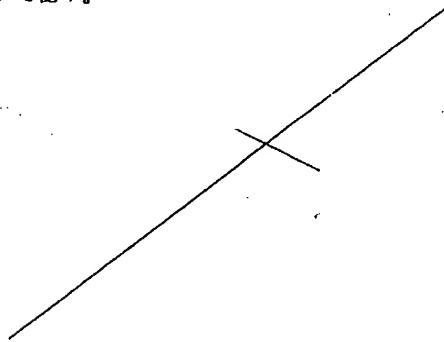


(R<sub>6</sub>は、アルキル基、アリール基を表わし、  
R<sub>7</sub>は、アルキル基、アリール基、アミノ基を表  
わす。)

上記出発原料(XII)は、Can. J. Chem., 43, 332 (1965年)に記載の方法によつて合成することができる。(XIV)から(XV)への酸化剤として四酢酸鉛、過酸化水素等を使用することができる。R<sub>7</sub>がアミノ基の場合には(XV)を原料とし、更に適当なハライド化合物と反応させることにより本発明の請求範囲に含まれる化合物(I)を合成することができる。

#### 第3の方法

この項ではポリマー-カプラーの一般的合成法について記す。



ポリマー-カプラーの合成法については溶液重合および乳化重合について記すが、まず溶液重合については米国特許3,451,820号、特開昭58-28745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)であらわされる部分を含む半量体カプラーと非発色性エチレン様単量体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアルカrylic酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、ローブチルアクリルアミド、ローブチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100°位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー照射等によるか化学的作用としてパーサルフェート、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機

溶媒への押出、浸浴、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

カップリング離脱基の一般的な導入法について記す。

#### (1) 酸素原子を連結する方法

本発明の $\beta$ 当量母核カプラー、イミダゾ[1,2-b]ピラゾール型カプラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をpd-炭素を触媒とする水素添加、乙酸-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、2-ヒドロキシ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

#### (2) 硫素原子を連結する方法

硫素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

の方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、pd-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、2-アミノ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち: 適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-451705号に記載の方法で塩素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ[2,2,2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に塩素原子で連結したカプラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にケノキシ基を有する化合物もこの方法で

合成することができる。

第3の方法は、6%または10%電子系芳香族塩素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭59-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6%または10%電子系芳香族塩素ヘテロ環を添加し50°～150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°～150°で加熱することによって7位に塩素原子で置換した芳香族塩素ヘテロ環基を導入することができる。

### (3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカブトまたはヘテロ環メルカブト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応するジスルフイドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルンリルでスルフェニル

クロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した当量イミダゾ[1,2-b]ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカブト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカシクリング活性位置にメルカブト基を導入し、このメルカブト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または奥素塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

### 合成例1(例示カブラー1)

#### 1H-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールの合成

テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる2,5-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾールとベンジルアミンを110°Cで4時間反応させた所、73%の収率で2-ベンジル-3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点125～127°C

このトリアゾールクタと、ヒドロキシルアミ

ン-2-スルホン酸6.6gと水酸化カリウム4.0gから得られたヒドロキシルアミン-2-スルホン酸カリウムの水溶液を80°～90°Cで6時間反応する。室温に戻した後、50%の炭酸カリウム水溶液でpH8～9に調節する。生成した硫酸カリウムを过滤し、滤液をクロロホルムで3回抽出する。このクロロホルム抽出液から4.4g(5.9%)の出発物質であるトリアゾールが回収された。水層を氷冷下2.5%ヨウ化水素酸水溶液でpH3になると結晶が析出する。その結晶を过滤し、-20°Cでエタノールから再結晶することにより3.9g(3.6%)のN-アミントリアゾニウムアイオダイドが淡黄色結晶として得られた。融点180～181°C

#### 核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>)

2.39(3H, S) 2.67(3H, brs)  
5.35(2H, S) 6.66(1H, -NH)  
7.0～7.2(2H) 7.3～7.46  
(4H, -NHを含む)

N-アミントリアゾニウムアイオダイド8gを

5.0mlのDMFに溶かし、4.0mlの無水酢酸を加え、120°Cに加熱する。その後酢酸ナトリウム12.5gを加え、120°～130°で4時間攪拌する。エバボレーターにより、DMFと無水酢酸を除去後飽和の炭酸ナトリウム水溶液で塩基性とした後クロロホルムで抽出する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去すると褐色の油状物が得れた。これを、ローヘキサン-酢酸エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製すると2.9(3.0%)の2-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点105～107°C

#### 核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)

2.38(3H, S) 2.43(3H, S)  
2.60(3H, S) 5.80(2H, S)  
7.0～7.2(2H) 7.2～7.36  
(3H)

2-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリア

ゾール、29を20mlのエタノールに溶かし、その中にヘキサメチルベンゼンを加え、加熱還流する。約6時間後エタノールを減圧留去し、飽和の重ソウ水で塩基性にした後酢酸エチルで抽出するとほぼ純粋な脱アセチル化したN-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール1,6-d(75%)を得ることができた。融点87~88°C

核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)

2.32(3H, S) 2.44(3H, S)  
5.02(2H, S) 5.22(1H, S)  
7.10~7.40(5H)

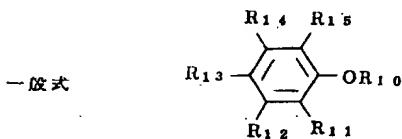
N-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール1,6-dを液体アンモニア中、約0.8gの金属性ナトリウムと反応させると目的とするカブラー、1H-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、0.67g(70%)が無色の結晶として得られた。融点274~275°C(分解)

質量分析 136(M<sup>+</sup>, 100%)

元素分析値	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	52.93	5.92	41.15
測定値	52.85	6.02	41.01
	(CDCl <sub>3</sub> :ビリジン-d <sub>5</sub> =1:1)	2.35(3H,S)	2.43(3H,S)
合成例2(例示カブラー)		5.50(1H,S)	

合成例1で示したN-アミントリアゾニウムアイオダイドに1当量の4-(3-ベンタデシルフエノキシ)ブチリクロライドを加え、DMF中室温から徐々にJ20°Cまで加熱する。そして、6当量の酢酸ナトリウムと過剰の無水酢酸を加え120°から130°の間で約6時間加熱する。合成例1に示したと同様の後処理をして精製することにより、約30%の収率で7-アセチル-1-ベンジル-2-メチル-6-(3-ベンタデシルフエノキシ)ブロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。これから6-(3-ベンタデシルフエノキシ)ブロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールは、合成例1の方法と同様の方法により合成することができた。

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式で表わされる色像安定化剤と併用することによって耐光堅牢性が向上する。



但し、R<sub>10</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R<sub>13</sub>はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR<sub>12</sub>はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>が閉環し、メチレンジオキシ基

を形成してもよい。さらにまたR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR<sub>10</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-143,530号明細書、英國特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,739号、同55-6321号明細書、英國特許1,347,556号、英國特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカブラー

を含んだハログン化銀カラー感光材料である。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハログン化銀ノモリ当り $2 \times 10^{-3}$ モル～ $5 \times 10^{-1}$ モル、好みしくは $1 \times 10^{-2}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルであり、ポリマー-カプラーの場合には発色部分が上記の量だけ入るようポリマー-カプラーの添加量を調節すればよく、発色現像浴に添加して用いるときは浴 $1000\text{cc}$ 当り $0.001\sim0.1$ モル、好みしくは $0.01\sim0.05$ モルが適当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、発色現像浴において芳香族ノホルミン現像葉（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、オーピラゾロンカプラー、ピラソロベンツイミダゾールカプラー、シアンアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルア

セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアミド類、ビバロイルアセトアミド類）、等があり、シアノカプラーとして、ナフトールカプラー、及びエノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疏水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し $\pm$ 当量性あるいは $\pm$ 当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一樹に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた $\pm$ 油以上

に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハログン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート）、リン酸エステル（ジフェニルfosfエート、トリエニルfosfエート、トリクレジルfosfエート、ジオクチルブチルfosfエート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブチキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート

等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルフォン酸の如き酸遇を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマー-カプラーテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマー-カプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機溶媒に溶かしたものを作テックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマー-カプラーの溶液を直接作テックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマー-カプラー-テックスさらには層構造ポリマー-カプラー-テックスを直接ゼラチンハログン化銀乳剤に加えてよい。

水可溶性ポリマー-カプラーについては米国特許

3,135; 510号、同3,221,552号、同3,299,013号、RD-19033等に記載の方法で作ることができ、ポリマー・カプラー・ラテックスについては、親油性ポリマー・カプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3,451,820号に、乳化重合法で作つたポリマー・カプラー・ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4,080,211号、同3,370,952号、同3,926,436号、同3,767,412号、英國特許1,247,688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

#### 特開昭59-171956(16)

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146

235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアソリドン化合物（例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭6-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,045,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えばα-ナフトール系のシアン色素形成カプラー）や、

紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許584,609号、同1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108,115号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,9

05号、同3, 718, 472号、同4, 071, 312号、同4, 070, 352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に階する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレン核、ベンズインドレン核、

インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これららの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、ユーチオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバカルビツール酸核などの5～6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許2, 29, 080号、米国特許2, 231, 658号、同2, 493, 748号、同2, 503, 776号、同2, 519, 001号、同2, 912, 329号、同3, 656, 959号、同3, 672, 897号、同3, 694, 217号、同4, 025, 349号、同4, 046, 572号、英國特許1, 242, 588号、特公昭44-1403

0号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せ特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英國特許1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない

物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2, 933, 390号、同3, 635, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3, 615, 613号、同3, 615, 641号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、鉛画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色画像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主剤を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主剤は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタノスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他し、F. A. Mason著 Photo-graphic Processing

Chemistry (Focal Press刊、1966年) のP 226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き、pH緩衝剤、奥化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフェニル-3-ビラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2,622,930号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像液の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸鈉、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フ

エリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(II)またはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、N,N-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノボリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過酸鈉、過マンガン酸塩；ニトロソエノールなどを用いることができる。これらのうちブエリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(II)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(II)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常

水溶性銀塩（例えば硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをセラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、塩氯化銀、塩溴化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、横長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で要す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英國特許635,841号、米国特許3,622,318号に記載されているようか、いわゆるコン

バージョン型のものであつてもよい。又、宿位を主として表面に形成する型ももの、粒子内部に形成する内部宿像物のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤は Mees (ミース) 著、"The Theory of Photo-graphic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊; P. Glafkides (ピーグラフキデ) 著、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィーク)、Paul Montel 社刊 (1957年) 等の成書にも記載され、一般に認められている。 P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) などに記載された方法を用いて調整することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いててもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法 (いわゆる逆混合法) を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の  $pA g$  を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、船塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は銅錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後に、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし

ては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行うメーテル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー (例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体 (例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど) を利用した沈降法 (フロキュレーション) を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未熟化 (Primitive) 乳剤を用いることでもできるが、通常は化学増感される。化学増感のために、前記 Glafkides または Zelikman らの著者あるいは H. Frieser 著 "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968) に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層

または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良 (例えば、現像促進、硬調化、増感) 等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサボニン (ステロイド系)、アルキレオキサイド誘導体 (例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールノポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体 (例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルエノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪族エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤; アルキルカルボン酸塩、アルキルスルfonyl 酸塩、アルキルベンゼンスル

フオン酸塩、アルキルナフタレンスルフオン酸塩、  
 アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステ  
 ル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、ス  
 ルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオ  
 キシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリ  
 オキシエチレンアルキルリン酸エステル類などの  
 ような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸  
 エステル基、リン酸エ斯特ル基等の酸性基を含む  
 アニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアル  
 キルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン  
 酸エ斯特爾類、アルキルベタイン類、アミノオキ  
 シド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩  
 類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩  
 類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環  
 第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環  
 を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などの  
 カチオン界面活性剤を用いることができる。

寒施例 1

本発明のカナラー(I)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カナラー、それぞれノルモ

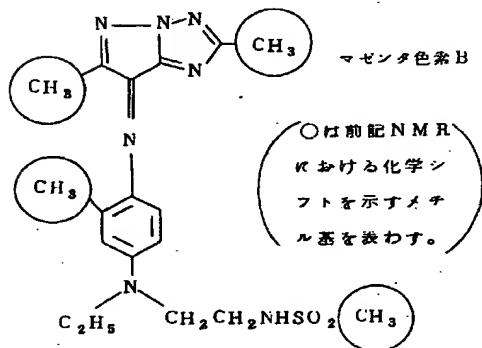
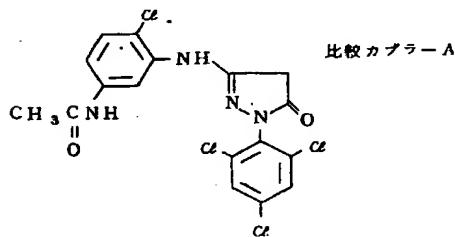
ルを 10 時のエタノールに溶解し、この中にカラム現像主薬である 4-N-エチル-N-(2-メタヌスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン / 硫酸塩を 1.3 m モル懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム / 2.9 m モルを 5 時の水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム 2.4 m モルを含む 10 時の水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発明カブラー(II)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム( $\text{C}_6\text{Cl}_5$ )中、以下の通りである。

1. 24 (3 H, t, J = 7, 2) 2.45  
 (3 H, s) 2.52 (6 H, s),  
2.98 (3 H, s) 3.24~3.78 (6  
 H) 4.64 (1 H, br, t, J = 7)

$\delta = 6.60 \sim 6.80$  (2H)  $\delta = 8.4$  (1H,  
 $J = 8, 0$ )

アンダーライントで示される4つのメタル基の吸収は下記構造式Bを満足する。この色素の融点は  
244～245°であつた。



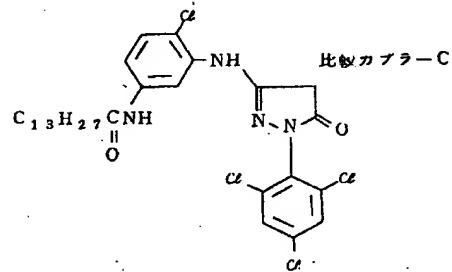
マゼンタ色素Bと比較カブラーAから形成されるマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカブラーから得られる色素は、比較カブラーAから形成される色素と $\lambda_{max}$ が一致している上、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシヤオに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に再現上有利である事がわかる。

## 実施例 2

下記に示す比較カブラーC、1.3g Rトロオキチルホスフエート/5ml、酢酸エチル/5mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液/100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩基化銀乳剤(Br4.5モル%、Cl4.5モル%)300g(銀/3.5g含有)と混合し、塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム、硬膜剤:2-ヒドロキシーナルヒドロキシクロロ-5-トリマシンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン/8/m<sup>2</sup>)乾燥し、フィルムAとした。



一万、本発明のカブラー(5)を1.9g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカブラー(3)を10.6g使用し、緑感性塩基化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを

作成した。

上記フィルムA～Cを感光計で1000ルシクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

## 現像液

ベンジルアルコール	1.5ml	EDTA	4g
ジエチレントリアミン5酢酸	5g	水で1000mlにする	pH 6.8
KBr	0.4g	処理工程	温度 時間
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g	現像液	33° 3分30秒
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.0g	漂白定着液	33° 1分30秒
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2g	水洗	28～35° 3分
#-アミノ-ヨーメテル-N-		処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。	
エチル-N-#-(メタヌス ルホンアミド)エチルアミニ ン3/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	4.5g		
水で1000mlにする			

## 漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム (70w1%)	1.50ml
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na[Fe(EDTA)]	40g

本発明のカプラーは、従来のターピラゾロン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与え、化合物03で代表される二当量カプラーは少ない塗布銀量で高い着色濃度を与えることがわかる。

また420 nm付近の吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いたとを示している。

#### 4. 図面の簡単な説明

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

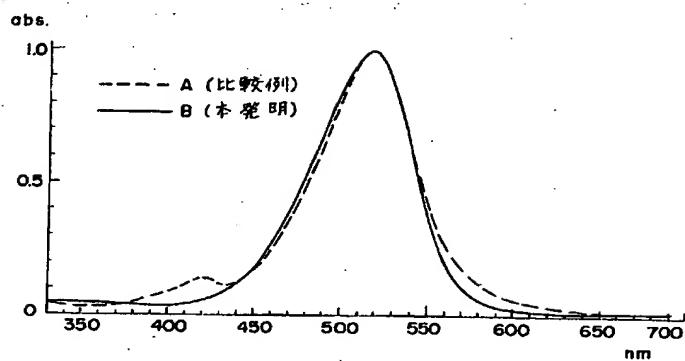
B…実施例1のカプラー(B)から生成する色素の吸収スペクトルである。

フィルム カプラー	モル比 $Ag/Cp$	最大吸収波長	割吸率(420 nm における吸収強度 %)	
			標準カプラー(C)	本発明のカプラー(B)
A	6	535 nm	0.137	0.049
B	6	536 nm	0.049	0.048
C	4	536 nm	0.048	0.048

※標準最大吸収強度を1としたとき

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

第 一 図



# 手続補正書

昭和58年4月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年 特願第45512号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 天西 賢



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537



イルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシ  
カルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ、  
スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシ  
カルボニル基、アシル基」を挿入する。

(6) 第6頁11行目の「もしくはイオウ原子」  
の前へ「、炭素原子で」を挿入する。

(7) 第7頁2行～5行目までの「アルキル基  
(例えば……プロピル基等)」を削除し、「ア  
ルキル基(炭素数1～3の直鎖、分岐鎖アルキ  
ル基、アラカル基、アルケニル基、アルキニ  
ル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、  
これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原子、カル  
ボニル基で連結する置換基、ヒドロキシ基、アミ  
ノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、また  
はハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、  
メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフル  
オロメチル基、トリデシル基、2-メタノスルホ  
ニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキ  
シ)プロピル基、3-(4-(2-メチル-4-ヒドロキシ  
フェニルスルホニル)フェノキシ)ド

特開昭59-171956(23)

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」  
の欄および「発明の詳細な説  
明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙  
の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

(1) 第2頁1行目の「カルバモイルアミノ基」  
を削除する。

(2) 第3頁16行目の「銀素」を「色素」と補  
正する。

(3) 第6頁1行目の「但し、式中、」の後に  
「R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は水素原子または置換基を表わし、  
Xは水素原子またはカツオーリング離脱基を表わす。  
好ましくは」を挿入する。

(4) 第6頁5行目の「カルバモイルアミノ基」  
を削除する。

(5) 第6頁9行目の「ルボニル基、」の後へ  
「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモ

イルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシ  
カルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ、  
スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシ  
カルボニル基、アシル基」を挿入する。

(6) 第10頁5行目と6行目の間に以下を挿入  
する。「ヘテロ環オキシ基(例えば、ノーフエニ  
ルテトラゾール-5-オキシ基、ユーテトラヒド  
ロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ(例え  
ば、アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基  
(例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイル  
アミノオキシ基、等)シリルオキシ基(例えば、  
トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリ  
ルオキシ基、等)アリールオキシカルボニルアミ  
ノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、  
等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、  
N-フタルイミド基、ヨ-オタタテセニルスルシ  
ンイミド基、等)ヘテロ環チオ基(例えば、ユー  
ベンゾチアソリルチオ基、2,4-ジーフエノキ  
シ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、ユ  
ーピリジルチオ基、等)スルフィニル基(例えば、

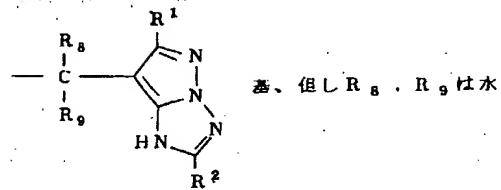
ドテカンスルフィニル基、3-ペントデシルフェニルスルフィニル基、3-フエノキシプロピルチオ基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセチル基、3-フエニルプロパノイル基、ベンゾイル基、メトキシカルボニル基、等)」

(9) 第11頁17行目の「イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシエニルアゾ基、4-ビバロイルアミノフエニルアゾ基、2-ヒドロキシエーブロバノイルフエニルアゾ基」を挿入する。

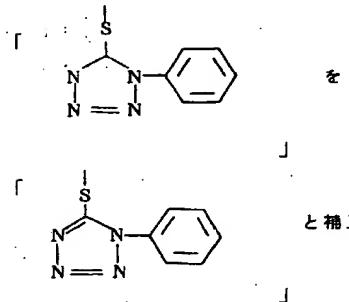
(10) 第12頁1行目の「2-ベンゾチアゾリル基、」の後へ「チオシアノ基、N,N-ジエキルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基、」を挿入する。

(11) 第12頁5行目の「等」と「を」の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、N-モルホリ

ノメチル基、

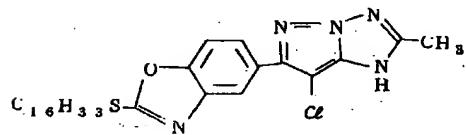


(12) 第22頁2行目の

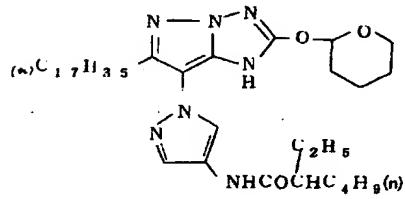


(13) 第31頁の化合物論の後に下記の物を挿入する。

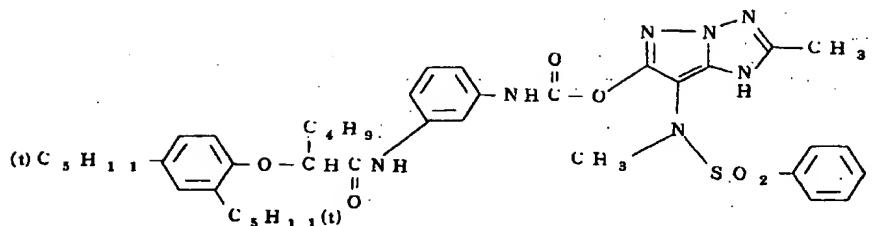
「(3)



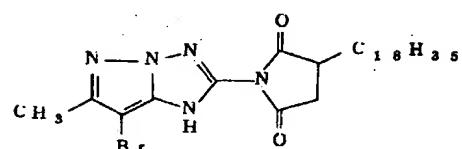
(3)



69

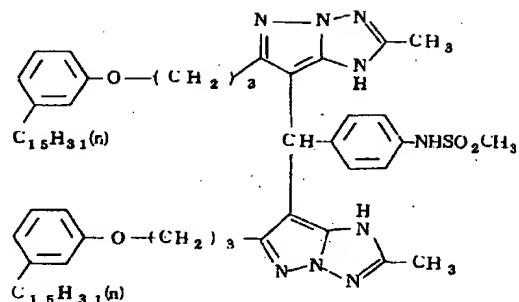
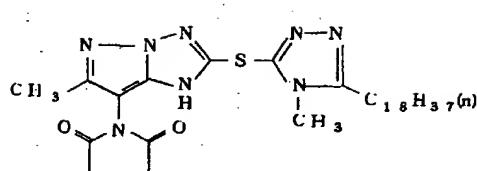


40



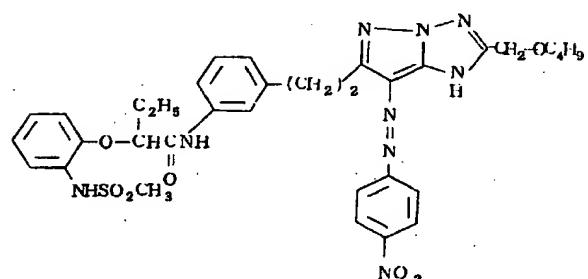
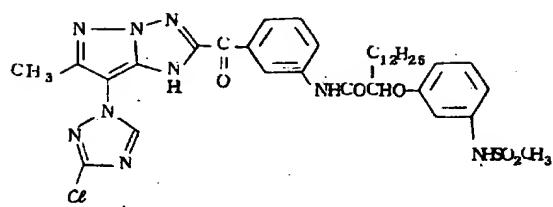
(11)

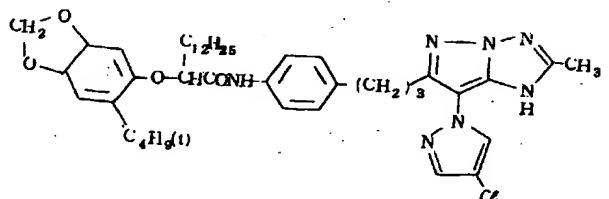
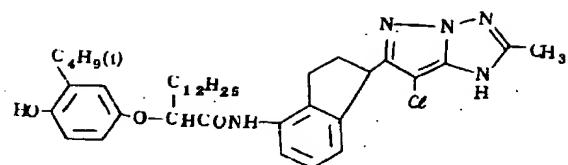
(43)



42

(44)





44 第37頁8行目ないし8行目の「イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

45 第37頁8行目ないし8行目の「フーヒドロキシ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「フーヒドロキシ-ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

46 第38頁8行目ないし8行目の「7-アミノ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「7-アミノ-ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

47 第40頁2行目の「イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

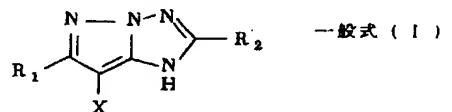
48 第40頁10行目と11行目の間に「(4)炭素原子を連結する方法、ジアリールメタン系化合物を離脱するカプラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カプラーは、特開昭51-105820、同53-129035、

同54-48540に記載の方法で合成するととができる。」を挿入する。

#### 別 紙

#### 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるカプラーまたはノおよび一般式(1)であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマー、カプラーの存在下でハログン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法。



但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子または置換基を表わし、 $X$ は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

## 手続補正書(方式)

昭和58年六月四日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第45512号  
 2. 発明の名称 カラー画像形成方法  
 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 富士写真フィルム株式会社 東京本社  
 電話 (03) 253-7

4. 補正命令の日付 昭和58年6月8日

5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」  
の欄

6. 補正の内容

明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙の上  
に補正する。

## 別紙

## 4. 図面の簡単な説明

A / 図は吸収スペクトルである。  
 A … 実施例1 のカプラーAから生成する色素の  
 吸収スペクトルである。  
 B … 実施例1 のカプラー(1)から生成する色素の  
 吸収スペクトルである。